(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001年10月25日(25.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

WO 01/80296 A1

H01L 21/304 PCT/JP01/03147

(21) 国際出願番号:

(22) 国際出願日:

2001年4月12日(12.04.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2000-112532 2000年4月13日(13.04.2000)

(71) 出風人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 貴堂高徳 (KIDO, Takanori). 辻野史雄 (TSU-JINO, Fumio); 〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1 昭 和電工株式会社 塩尻生産技術・統括部内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 弁理士 福田賢三, 外(FUKUDA, Kenzo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目6番13号 柏 屋ビル4F Tokyo (JP).

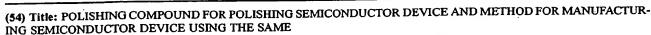
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI. CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

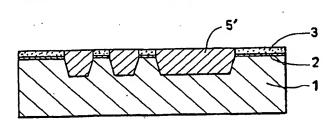
添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。



(54) 発明の名称: 半導体装置研磨用研磨剤組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法



(57) Abstract: A polishing compound for polishing semiconductor device containing water, fine particles of an abrasive material and a chelating agent, characterized in that the abrasive material comprises cerium oxide, the cerium oxide particles have an average particle diameter of 0.01 to 1.0 μ , and the polishing compound exhibits a selection ratio, i.e. a ratio of an abrasion speed for a silicon dioxide film to that for a silicon nitride film of 10 or more. The

polishing compound has high controllability, can undergo flattening polishing, causes reduced flaws on a surface and is good in the capability of abrasive grains being washed from a wafer after polishing, due to its having a selection ratio as high as 10, and thus is suitably used as a polishing compound for a semiconductor device for use in polishing an oxide film for practicing the Shallow Trench Isolation method.

(57) 要約:

水、研磨剤微粒子及びキレート剤を含む半導体装置研磨用研磨剤組成物であって、上記研磨剤が酸化セリウムであり、上記酸化セリウム微粒子の平均粒径が0.01~1.0μmであり、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜の研磨速度の選択比が少なくとも10以上であることから成る。上述の如く、本研磨剤組成物は選択比が10以上と大きいので、制御性が高く平坦化ポリシングを行うことが可能であり、研磨表面に発生する傷が少なく、研磨後のウェハからの砥粒の洗浄性もよいため、窒化ケイ素をストッパー膜とするシャロートレンチアイソレーションを形成するための酸化膜を研磨する際の半導体装置研磨用研磨剤組成物として好適に使用される。

1

明細書

半導体装置研磨用研磨剤組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法

技術分野

本発明は、一般に半導体装置をポリシングするための研磨剤組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

半導体装置の素子分離方式として、最近ではシャロートレンチアイソレーション(Shallow Trench Isolation)法が半導体装置の高密度化に対応する製造技術として注目されている。この方法は、従来のLOCOS (Local Oxidation of Silicon) 法に代わって用いられた技術であり、具体的にはシリコン基板に窒化ケイ素膜をつけ、次いで浅い溝(Shallow Trench)を形成し、その上に酸化膜を堆積させた後、CMP技術で窒化ケイ素膜をストッパーとして平坦化する方法である。また、この方法は、その使用上の利点として、有効な素子領域が広いためにLSIの高密度化に対応できる技術として大いに期待されている。

このSTI方法をLSIの高密度化に使用する場合、先ず研磨される酸化物膜の下層に窒化ケイ素膜を配し、次いで窒化ケイ素膜をストッパーとして研磨を行い、平坦加工する面を研磨すると取り代を過不足なく均一に仕上げることができ、また所定の取り代で研磨を制御よく終了させることができる。

このような方法に適する研磨剤組成物としては、日本特開平9-19482 3号公報には窒化ケイ素、炭化ケイ素、グラファイト等の研磨粒子を含むものが開示され、また日本特開平9-208933号公報には窒化ケイ素粉末にグルコン酸等の酸が加えられた研磨剤組成物が開示されている。

しかしながら、これらの研磨剤組成物は、高い硬度の研磨材を含むために研

磨速度が早いものの、それによる研磨表面への傷が多く発生し、結果的にLS Iの性能低下に結びつくなどの問題がある。

さらには、ストッパー膜である窒化ケイ素膜に対する酸化膜(多くの場合は二酸化ケイ素膜が使用される)の研磨指標(通常、酸化膜の研磨速度を窒化ケイ素膜の研磨速度で除した値として「選択比」が用いられる)は、従来技術ではまだ不十分であり、さらに高くすることが求められている。

本発明者らは、このような問題点に鑑み、先にW099/43761号公報において、水、酸化セリウム及び-COOH、-COOMx基(MxはH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、-SO₃H、-SO₃Mx基(MxはH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1種の官能基を有する水溶性有機化合物を含む半導体装置研磨剤組成物、並びに必要に応じて該研磨剤組成物にさらにキレート剤を添加した該組成物を開示し、この研磨剤組成物を用いたシャロートレンチアイソレーション法による形成方法もあわせて提案した。

しかしながら、上記公報に記載のこのような研磨剤組成物の使用では、高い「選択比」が実現できウェハ表面の傷が少ない利点があったものの、研磨後のウェハの洗浄性は十分ではなかった。

米国特許 5 , 7 3 8 , 8 0 0 号公報には、水、砥粒、界面活性剤、酸化ケイ素及び窒化ケイ素と錯形成し得る化合物を含んだ組成物とそれを使用したシャロートレンチアイソレーションの形成方法が開示されている。この方法では、界面活性剤が存在しないと高い「選択比」が得られず、界面活性剤の添加が必須であることが明記されており、具体的にはこの研磨組成物にフッ素系界面活性剤を約 0 . 1%~約 0 . 5%添加して使用している。しかしながら、界面活性剤には強い界面活性作用や発泡性があり、界面活性剤を含む研磨剤は必ずしも半導体装置研磨用の研磨剤組成物として適しているとはいえない。

また、日本特開平10-163140号公報には、研磨液を用いて研磨する 主研磨工程と、キレート剤を用いる仕上げ研磨工程を備えた半導体装置の表面 を平坦化する研磨方法が開示されている。しかしながら、この方法による二段 階に分けた研磨工程は効率的ではなく、生産性が低いという問題がある。

日本特開平7-70553号公報には、アルミニウムを含有する基体を研磨するための、アルミニウムと錯体を形成するキレート剤が含有される研磨液が開示されている。しかしながら、上記公報に記載される技術の利用分野は、ガラス基体等の研磨であり、本発明の対象とするシャロートレンチアイソレーション法の要求する研磨分野とは全く異なる。

このように、シャロートレンチアイソレーションでは、酸化膜と窒化ケイ素膜の研磨速度の「選択比」が大きく、研磨面の傷が少なく、砥粒の洗浄性が良い研磨剤組成物が強く求められていた。

本発明の目的は、上述のような問題点および課題を解決するためになされたもので、その目的は、選択比が10以上と大きく、且つ高い制御性をもってシャロートレンチアイソレーションの形成に好適に使用でき、研磨後のウエハからの砥粒の洗浄性に優れた半導体装置研磨用研磨剤組成物を提供することにある。

この発明の他の目的は、酸化膜の研磨速度および酸化膜と窒化膜の研磨速度の比が高く、又、LSIの性能を低下させる原因となる研磨面の傷や洗浄後の研磨面の砥粒残留がない研磨剤組成物を使用することによって、窒化膜をストッパーにしたシャロートレンチアイソレーションにおいて高い生産性を実現し、且つ、性能低下や歩留まり低下を防止できる半導体装置の製造方法を提供することにある。

発明の開示

この発明に依る半導体装置研磨用研磨剤組成物は、水、研磨材微粒子及びキレート剤を含む半導体装置研磨用研磨剤組成物において、上記研磨材が酸化セリウムであり、上記酸化セリウム微粒子の平均粒径が0.01~1.0μmで

あり、該研磨剤組成物の使用によって、CVD法でシリコン基板上にそれぞれ 別々に形成した窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に同一条件で研 磨したとき、前者の研磨速度に対する後者の研磨速度の比が10以上となるこ とを特徴とする

前記研磨材は、酸化セリウム微粒子と他の研磨用微粒子からなることを含み、上記他の研磨用微粒子が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化マンガン、三酸化ニマンガン、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化亜鉛、アルミナマグネシアスピネル、ムライト、ジルコン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、炭化ケイ素、炭化チタン、ダイヤモンドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを含む。

又、前記酸化セリウムの濃度が、0.1~10質量%であり、キレート剤の添加量が、該酸化セリウムの質量に対し0.01~10質量比であることを含む。

更に、酸化セリウム微粒子と他の研磨用微粒子の合計微粒子濃度が、0.1 ~10質量%であり、キレート剤の添加量が、該合計微粒子の質量に対し0. 01~10質量比であることを含む。

又、前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、Lーグルタミン酸二酢酸(GLDA)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、 $\beta-$ アラニン二酢酸($\beta-$ ADA)、 $\alpha-$ アラニン二酢酸($\alpha-$ ADA)、 $\alpha-$ Pラニン二酢酸($\alpha-$ ADA)、 $\alpha-$ Pラニン

酢酸 (IDA)、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸 (HEIDA)、1, 3-プ ロパンジアミン四酢酸 (1, 3-PDTA) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物、またはその塩であることを含む。

また、上記半導体装置研磨用研磨剤組成物は、更に分散剤を濃度 0.08質量%以下添加した研磨剤組成物を含み、分散剤は、ポリアクリル酸基またはポリメタクリル酸基を含む分散剤であることを含む。

前記研磨剤組成物において、研磨材微粒子を除いた研磨剤組成物中に、Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, Uの元素からなる群より選ばれた少なくとも 1種の元素を不純物として含み、該元素濃度の含有濃度が20ppm以下であることを含む。

また、研磨剤組成物において使用される酸化セリウム微粒子の純度が、99.9 質量%以上であり、Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, Uの元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の含有濃度が 30 p p m以下であることを含む。

更に、本発明に依る半導体装置の製造方法は、半導体基板上に窒化ケイ素膜を形成した後、窒化ケイ素膜の一部を選択的に除去して半導体基板を露出させ、次いで上記窒化ケイ素膜をマスクとして半導体基板をエッチングしてトレンチを形成し、上記窒化ケイ素膜及び該半導体基板上に酸化ケイ素膜を堆積してトレンチを酸化ケイ素膜で埋めつくし、酸化ケイ素膜を、窒化ケイ素膜をストッパーとして平坦化ポリシングすることによって該酸化ケイ素をトレンチ内に選択的に残す工程において、平坦化ポリシングを、上記の半導体装置研磨用研磨剤組成物で行うことを特徴とする。

また、本発明は、上記半導体装置の製造方法から製造された素子分離構造を有する半導体基板を含む。

上述の研磨剤組成物を用いれば、酸化膜に対する研磨速度が高く、また窒化 ケイ素膜の研磨速度との選択比が大きいので、制御性が高く平坦化ポリシング を行うことが可能であり、研磨表面に発生する傷が少なく、研磨後のウェハからの砥粒の洗浄性もよいため、窒化ケイ素をストッパー膜とするシャロートレンチアイソレーションを形成するための酸化膜を研磨する際の半導体装置研磨用研磨剤組成物として好適に使用される。

図面の簡単な説明

第1図は、半導体基板に酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜を形成した後、シャロートレンチを形成した状態の断面図である。

第2図は、第1図のトレンチに酸化ケイ素膜を埋め込んだ状態の断面図である。

第3図は、第2図の埋め込んだ酸化ケイ素膜を平坦化し、シャロートレンチ アイソレーションを形成した状態の断面図である。

第4図は、第3図のシャロートレンチアイソレーションを形成した状態から 更に窒化ケイ素膜を除去した状態の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の半導体装置研磨用研磨剤組成物について説明する。

シャロートレンチアイソレーション法において素子分離構造を形成する際、 素子分離構造を有する基板表面(例えば、広く半導体装置ともいう。)を平坦 化する必要がある。本発明の研磨用研磨剤組成物は、この素子分離構造の形成 に有効に使用できる組成物を提供するものである。

上記研磨材組成物は、水、研磨材微粒子及びキレート剤とを含む。

上記研磨剤微粒子としては、酸化セリウム微粒子を用い得ることができ、高純度な酸化セリウムが好ましく、例えば純度99質量%以上、より好ましくは純度99.5質量%以上、さらに好ましくは純度99.9質量%以上がよい。 純度が低い場合は、研磨後の半導体装置を洗浄しても半導体特性に悪影響する 不純物元素を半導体装置表面から除去することが困難になり、不良品を増し、 結果的に歩留まりを悪化するため好ましくない。

前記高純度な酸化セリウムは、例えば酸化セリウム微粒子の純度が99.9 質量%以上である場合には(実施例1参照)、該酸化セリウム微粒子中のMg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, U元素のそれぞれの含有量として30ppm 以下、好ましくは10ppm以下、さらには3ppm以下であることが好ましい。上記元素の含有濃度が30ppmを超える場合は、上記の記載と同様、不良品を増し結果的に歩留まりを悪化してしまう。

また、このような酸化セリウムを、水、研磨材微粒子及びキレート剤からなる半導体装置研磨用研磨剤組成物の研磨剤微粒子として使用する場合、例えば、前記半導体装置研磨用研磨剤組成物において、研磨材微粒子を除いた研磨剤組成物中に、Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, Uの元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を不純物として含み,該元素濃度の含有濃度が20ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である該組成物を提供することができる。

酸化セリウム微粒子の平均粒子径(d_{50})は、 0.01μ m~ 1.0μ mが 好ましく、 0.1μ m~ 0.5μ mがより好ましい。 d_{50} が 0.01μ m未満 の酸化セリウム微粒子を使用した場合では、半導体装置上の酸化膜(多くの場合二酸化ケイ素膜)の研磨速度が小さくなってしまう。一方、 d_{50} が 1.0μ mを越える場合には、該研磨表面に微小な傷が入りやすくなるため好ましくない。但し、上記の平均粒径(d_{50})は動的光散乱法で測定されるものが有効である。

また、酸化セリウムの一次粒子径は、好ましくは $0.005\mu m\sim0.5\mu$ m、より好ましくは $0.02\mu m\sim0.2\mu m$ である。 $0.005\mu m$ 未満では、酸化膜の研磨速度が著しく小さくなり、大きな選択比が得られず、また $0.5\mu m$ を越えると研磨表面に微小な傷が入りやすく好ましくない。但し、ここ

でいう一次粒子径は、BET法で求めた比表面積値から、粒子形状を球と仮定して算出した値が有効である。

本発明の研磨剤組成物における酸化セリウム (微粒子) の濃度は、研磨時の加工圧力等の研磨条件に依存するものであるが、0.1~10質量%が好ましく、0.3~5質量%がより好ましい。0.1質量%未満では、酸化膜の研磨速度が小さくなってしまい、10質量%を越えても増量による効果の向上、即ち酸化膜の研磨速度の向上が小さくなり、経済的でなく好ましくない。

但し、ここで規定した酸化セリウムの濃度は、使用時の研磨剤組成物中の濃度である。

次に、本発明の研磨剤組成物に使用するキレート剤について説明する。

キレート剤としては、公知のキレート剤であればよく、化学構造には限定されない。しかしながら、本発明において好ましい具体例としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、Lーグルタミン酸二酢酸(GLDA)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1ーヒドロキシエチリデン1,1ージホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、 β -アラニン二酢酸(β -ADA)、 α -アラニン二酢酸(α -ADA)、 α -アラニン

この中でより好ましいのは、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、 β -アラニン二酢酸(β -ADA)、 α -アラニン二酢酸(α -ADA)、アスパラギン酸二酢酸(ASDA)、エチレンジアミン

ニコハク酸 (EDDS)、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸 (HEIDA) である。

一般に、キレート剤は、遊離酸、あるいは塩の形で用いられるが、遊離酸は、水に対する溶解性が低いために高濃度の添加が制限される。したがって、塩の形で用いることが好ましい。本発明においては、塩の種類は特に限定されるものではないが、LSIの特性に悪影響が懸念される場合には、第4級アンモニウム塩が好ましく使用できる。

好ましい塩の具体例としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩等が挙げられる。また、前記第4級アンモニウム塩を供出するアミン類の好ましい例としては、アンモニア、炭素数が1~10の直鎖状または分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基を有する第1アミン、第2アミン、第3アミン、あるいは炭素数が6~10の少なくとも1つの芳香環を有する第1アミン、第2アミン、第3アミン、また、ピベリジン、ピベラジン等の環式構造を有するアミンが挙げられる。

キレート剤の添加量は、本発明の組成物中の酸化セリウム微粒子の濃度、組成物のpH値、研磨時の加工圧力等の研磨条件に依存するが、通常酸化セリウムに対し、0.01~10質量比であることが好ましく、0.05~5質量比であることがより好ましく、0.1~3質量比であることがさらに好ましい。0.01質量比未満であると、研磨加工時に作用する砥粒に対して窒化ケイ素膜表面に吸着するキレート剤の量が少なく、吸着層が貧弱であるため、酸化セリウム微粒子が窒化ケイ素膜と直接接触するのを抑制する効果が弱く、窒化ケイ素膜の研磨速度を低減できなくなり、一方、10質量比を超えると、増量による効果のアップが少なくなり、経済的でないため好ましくない。

更に、本発明の研磨剤組成物に、酸化セリウム以外に他の研磨材を併用して使用してもよい。この場合、他の研磨材の併用は、研磨材合計の $0.01\sim5$ 0質量%、好ましくは $0.1\sim20$ 質量%、さらに好ましくは $0.5\sim10$ 質

量%の範囲がよい。また、酸化セリウム微粒子と他の研磨用微粒子の合計微粒子濃度は、該組成物質量の $0.1\sim10$ 質量%であり、キレート剤の添加量は、該合計微粒子の質量に対し $0.01\sim10$ 質量比で用いるのが好ましい。また、酸化セリウム以外の他の研磨材の平均粒径は、 $0.01\sim1.0\mu$ mの範囲が好ましく、また 0.1μ m $\sim0.5\mu$ mの範囲がより好ましい。

ここで、併用できる研磨材としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化マンガン、三酸化二マンガン、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化亜鉛、アルミナマグネシアスピネル、ムライト、ジルコン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、炭化ケイ素、炭化チタン、ダイヤモンド等が挙げられ、この中で特に、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタンが好適に用い得る。

本発明においては、前記研磨剤組成物にさらに分散剤を添加してもよく、この場合該濃度を0.08質量%以下に調製した半導体装置研磨用研磨剤組成物が好ましい。分散剤には公知の分散剤が使用でき、このうちポリ有機カルボン酸が好ましく、例えばポリアクリル酸基またはポリメタクリル酸基を含む分散剤が挙げられる。本発明においては、このポリ有機カルボン酸をアンモニウム塩、または他の有機アミンの第4級アミンの塩として前記研磨剤組成物に使用してもよい。

本発明の研磨剤組成物は、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜の研磨速度の選択比が高いことを特徴とするものであり、その選択比が少なくとも10以上、より好ましくは30以上、さらには50以上であることが可能である。しかも、本発明の研磨剤組成物を用いることにより、研磨面に対する傷が激減する特徴を有し、また研磨後のウェハからの砥粒の洗浄性が良くなるという特徴を有する。

次に、この研磨剤組成物を用いて半導体装置にシャロートレンチアイソレー ションを形成する方法を説明する。 図面を参照して説明する。第1図の如く、シリコンなどの半導体基板1の表面を薄く酸化して酸化ケイ素膜2を形成した後、CVD等で窒化ケイ素膜3を、例えば200nmの厚さで堆積し、次に例えばフォトレジストを用いたフォトリソグラフィー法などで窒化ケイ素膜3のシャロートレンチを形成すべき所定の位置に例えば幅500~5000nmの開口部を形成する。

次に、開口部を設けた窒化ケイ素膜3をマスクとして半導体基板1を選択的 にエッチングして例えば深さ500nmのシャロートレンチ4を形成する。

表面に窒化ケイ素膜3を有する半導体基板1の全面に酸化ケイ素膜5を、例えば埋め込み性のよいバイアスCVD法で堆積すると、トレンチ4の中を酸化ケイ素膜5で完全に埋めることができる(第2図参照)。

この状態で、研磨剤組成物を用いた平坦化ポリシングを行うと、酸化ケイ素膜 5 の表面はトレンチ4上の凹部を有するにもかかわらず、平坦面として漸次研磨される。こうしてポリシングを続けると研磨表面は窒化ケイ素膜 3 の表面に達するが、それまでに表面は完全に平坦化し、トレンチ4上の凹部は消失する。ポリシングは窒化ケイ素膜 3 の表面が露出するまで達した段階で終了させる。こうして、第 3 図に示す如く、シャロートレンチアイソレーション 5 ´が形成される。窒化ケイ素膜 3 は半導体表面の絶縁膜としてそのまま利用される場合もあるが、通常は第 4 図の如く除去される。

上記のごときシャロートレンチアイソレーションの形成において行う平坦化ポリシングでは、酸化ケイ素膜を効率的にポリシングするために、またポリシングを窒化ケイ素膜の位置で確実に停止するために、酸化ケイ素と窒化ケイ素との研磨速度の比、即ち選択比が高いことが必要である。また、平坦化ポリシング後の表面に傷があると、LSIの特性を劣化させる可能性があるので望ましくない。

本発明の研磨剤組成物は、この平坦化ポリシングを行い、シャロートレンチ を形成するのに最適のものとして開発されたものである。本発明の研磨剤組成 物の研磨材微粒子の粒径、添加量、キレート材の種類、添加量等を適宜選択することにより、上記選択比として少なくとも10以上、好適には30以上、50以上が可能であるので、制御性よく平坦化ポリシングを行うことができる。また、他の利点としてポリシング平面の傷もなくすことが可能であり、研磨後のウェハからの砥粒の洗浄性もよくなる。

本発明の研磨剤組成物を用いたポリシングを行う方法は、公知のポリシング 方法、ケミカルメカニカルポリシング (CMP) 方法によることができる。

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例1

市販の炭酸セリウムから熱処理にて高純度酸化セリウムを準備した。この酸化セリウムは、平均粒径(d_{50})0.2 μ m、一次粒子径0.08 μ m、純度9.9質量%以上(化学分析値:Mg,Al,K,Ca,Fe,Ni,Cu,Mn,Th,Uは各々3 ppm以下)の特性を有した。次に、この酸化セリウム微粒子を1質量%、エチレンジアミン四酢酸の3アンモニウム塩(EDTA・H・3(NH4))を0.3質量%含み、残部は水からなるスラリー状の研磨剤組成物を作った。この組成物において、EDTA・H・3(NH4)の添加量は、酸化セリウムに対して0.3質量比となっている。この組成物のpH値は7.2であった。そして、このスラリーから研磨材微粒子を除いた水溶液の不純物元素を分析したところ、Mg,Al,K,Ca,Fe,Ni,Cu,Mn,Th,Uに対し、すべての上記元素濃度は0.5 ppm以下であった。

次にこの研磨材スラリーの二酸化ケイ素膜及び窒化ケイ素膜に対する研磨性能評価を、以下の方法により行った。

[研磨条件]

被研磨剤: ①6インチ ϕ 、厚さ625 μ mのシリコンウェハ上にCVD法で形成した二酸化ケイ素膜(膜厚約1 μ m)

②6インチ ϕ 、厚さ625 μ mのシリコンウェハ上にCVD法で形成した窒化ケイ素膜(膜厚約0.5 μ m)

バッド: 二層タイプの半導体装置研磨用パッド (ロデールニッタ (株) 社製、IC1000/Suba400)

研磨機:半導体装置研磨用片面ポリシングマシン (スピードファム (株) 社製、型番SH-24、定盤径610mm)

定盤回転速度:70rpm

加工圧力: 300gf/cm²

スラリー供給速度:100ml/min

研磨時間:1min [評価項目と評価方法]

研磨速度:光干渉式膜厚測定装置にて測定

傷:光学顕微鏡暗視野観察

(200倍でウェハ表面3%の観察を行い、検出個数を個/cm²に換算)

残留砥粒:光学顕微鏡暗視野観察

(200倍でウェハ表面3%の観察を行い、検出個数を個/cm²に換算) 上記の研磨試験を行い、純水でスクラブ洗浄し、スピンドライを行ったウェ ハについて評価したところ、二酸化ケイ素膜の研磨速度は4340Å/min と高い値であり、窒化ケイ素膜の研磨速度は36Å/minと極めて低い値で あった。したがって、選択比は121という大きな値となる。

また、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜ともに傷が全く認められなかった。また、残留砥粒に関しては、二酸化ケイ素膜が0.19個 $/cm^2$ 、窒化ケイ素膜が0.38個 $/cm^2$ であり、良好な洗浄レベルであった。 実施例 $2\sim8$

酸化セリウム濃度、 $EDTA \cdot H \cdot 3$ (NH_4) 濃度を変えた以外は、実施例 1 と同様のスラリーを作り、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(表	1)																
残留砥粒	/ c m³)	Sin。膜	0.38	0.19	0.19	0.19	0.38	0.19	0.00	0.00	0.19	0.19	0. 19	0.38	0.00	0.19	2.07	0.38	0.38
残留	(面)	Si0 ₂ 膜	0.19	0.38	0.00	0.38	0.38	0.56	0.19	0.19	0.19	0.19	0.0	0. 19	0.19	0.38	3. 20	0.38	0.56
研磨面傷	/ c m	Si02膜 Sink膜	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	48	0
臣	(面)	Si0 ₂ 膜	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<i>L</i> 8	0
選択比			121	52	114	53	57	=	56	39	119	109	90	207	91	151	9	22	5
研磨速度	nin)	SiN₄膜	36	8	ಜ	F	99	550	22	28	34	31	32	18	37	24	1050	760	24
研	(A/min	Si0 ₂ 膜	4340	4690	3750	3780	5710	5940	1240	1100	4030	3370	2880	3720	3380	3630	6130	5590	110
-l'ζχ	Ηd		7.2	7.3	7.2	7.2	7.0	7.2	7.2	7.3	7.2	7.4	7.5	7.9	7.6	7.5	7.0	7.2	7.2
質量比	(キレート剤/	酸化セリウム)	0.3	0.1	0.5	0.2	-	0.05	2	0.5	0.3	0, 3	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.3	0.3
47-7剂	調研	(質量%)	0.3	0.1	0.5	0.1	2	0.02	0.5	0.1	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.3	0.3
47-1潮	種類		EDTA-H-3 (NH4)	EDTA·H·3 (NH4)	EDTA-H·3 (NH4)	EDTA·H·3 (NH4)	EDTA-H-3 (NH4)	EDTA-H-3 (NH4)	EDTA-H·3(NH ₄)	EDTA·H·3 (NH4)	EDTA-H-3(NH4)	β —ADA	NTA	HEIDA	ASDA	EDDS		EDTA-H-3 (NH4)	EDTA-H-3(NH4)
酸化もりか	温度	(質量%)	1	ļ	. 1	0.5	5	- -	0.1	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
番号			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3

実施例9

実施例 1 に記載の研磨剤組成物にさらにポリアクリル酸アンモニウムを 0.04 質量%になるように添加してスラリーを作り、実施例 1 と同様の評価を 行った。結果を表 1 に示す。

実施例10

キレート剤をEDTA·H·3 (NH_4) から β -アラニン二酢酸 $(\beta$ -ADA) に代え、アンモニア水を添加することによってスラリーのpHを中性付近に調整した以外は、実施例 1 と同様条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例11

キレート剤をEDTA・H・3(NH_4)からニトリロトリ酢酸(NTA)に代え、キレート剤の濃度を0.5質量%に変え、アンモニア水を添加することによってスラリーpHを中性付近に調整した以外は、実施例1と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例12

キレート剤をEDTA・H・ $3(NH_4)$ からヒドロキシエチルイミノジ酢酸(HEIDA)に代え、キレート剤の濃度を0.5質量%に変え、アンモニア水を添加することによってスラリーのpHを中性付近に調整した以外は、実施例 1と同様の条件でスラリーの研磨剤組成物を作り、実施例 1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

実施例13

キレート剤をEDTA・H・3 (NH_4) からアスパラギン酸二酢酸 (ASDA) に代え、キレート剤の濃度を0. 5 質量%に変え、アンモニア水を添加することによってスラリーのpHを中性付近に調整した以外は、実施例 1 と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施例 1 と同様の評価を行った。

結果を表1に示す。

実施例14

キレート剤をEDTA・H・3 (NH_4) からエチレンジアミンニコハク酸 (EDDS) に代え、キレート剤の濃度を0.5 質量%に代え、アンモニア水を添加することによってスラリーのpHを中性付近に調整した以外は、実施例 1 と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施利 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例1

 ${
m EDTA\cdot H\cdot 3~(NH_4)}$ を添加しなかった以外は、実施例 ${
m 1}$ と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を造り、実施例と同様の評価を行った。結果を表 ${
m 1}$ に示す。

キレート剤が存在しないと、選択比が低く、また、研磨後のウェハからの砥 粒の洗浄性が悪くなっていた。

比較例2

平均粒径 $(d_{50}) = 1.9 \mu m$ 、一次粒子径 $0.13 \mu m$ の酸化セリウムを使用した以外は、実施例1と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

酸化セリウムの平均粒径が $1.0 \mu m$ を越えると、ウェハ表面に多数の傷が発生した。

比較例3

平均粒径 $(d_{50}) = 0.008 \mu m$ 、一次粒子径 $0.004 \mu m$ の酸化セリウムを使用した以外は、実施例1と同様の条件でスラリー状の研磨剤組成物を作り、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

酸化セリウムの平均粒径が 0.01μ mを未満であると、酸化ケイ素膜の研磨速度が著しく低下し、実用的でなかった。

産業上の利用可能性

本発明の研磨剤組成物を用いれば、酸化膜である二酸化ケイ素に対する研磨速度が高く、また窒化ケイ素膜の研磨速度との選択比が大きいので、制御性高く平坦化ポリシングを行うことが可能であり、研磨表面に発生する傷が少なく、研磨後のウェハからの砥粒の洗浄性もよいため、窒化ケイ素をストッパー膜とするシャロートレンチアイソレーション形成のための酸化膜、多くの場合二酸化ケイ素膜を研磨する際に使用する半導体装置研磨用研磨剤組成物として好適に使用される。

請求の範囲

- 1. 水、研磨材微粒子及びキレート剤を含む半導体装置研磨用研磨剤組成物において、該研磨材が酸化セリウムであり、該酸化セリウム微粒子の平均粒径が0.01~1.0 μ mであり、該研磨剤組成物の使用によって、CVD法でシリコン基板上にそれぞれ別々に形成した窒化ケイ素膜及び酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に同一条件で研磨したとき、前者の研磨速度に対する後者の研磨速度の比が1.0以上となることを特徴とする半導体装置研磨用研磨剤組成物。
- 2. 上記研磨材が、酸化セリウム微粒子と他の研磨用微粒子からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の研磨剤組成物。
- 3. 上記他の研磨用微粒子が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化マンガン、三酸化二マンガン、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化亜鉛、アルミナマグネシアスピネル、ムライト、ジルコン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、炭化ケイ素、炭化チタン、ダイヤモンドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の研磨剤組成物。4. 上記酸化セリウムの濃度が、0. 1~10質量%であり、キレート剤の添加量が、該酸化セリウムの質量に対し0. 01~10質量比であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の研磨剤組成物。
- 5. 上記酸化セリウム微粒子と他の研磨用微粒子の合計微粒子濃度が、0.1~10質量%であり、上記キレート剤の添加量が、該合計微粒子の質量に対し0.01~10質量比であることを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項記載の研磨剤組成物。
- 6. 上記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、Lーグルタミン酸二酢酸(GLDA)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1ーヒドロキシエチリデン

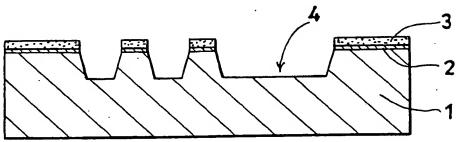
- 1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、 β -アラニン二酢酸(β -ADA)、 α -アラニン二酢酸(α -ADA)、アスパラギン酸二酢酸(ASDA)、エチレンジアミン二コハク酸(EDDS)、イミノジ酢酸(IDA)、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸(HEIDA)、1, 3-プロパンジアミン四酢酸(1, 3-PDTA)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、またはその塩であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の研磨剤組成物。
- 7.請求の範囲第1項記載の半導体装置研磨用研磨剤組成物にさらに分散剤を0. 08質量%以下の濃度で添加して調製したことを特徴とする半導体装置研磨用研 磨剤組成物。
- 8. 上記分散剤が、ポリアクリル酸基またはポリメタクリル酸基を含む分散剤であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の研磨剤組成物。
- 9. 上記半導体装置研磨用研磨剤組成物において、研磨材微粒子を除いた研磨剤組成物中に、Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, Uの元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を不純物として含み、該元素濃度の含有濃度が20ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第7項記載の研磨剤組成物。
- 10.上記酸化セリウム微粒子は、その純度が、99.9質量%以上であり、Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Mn, Th, Uの元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の含有濃度が30ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の研磨剤組成物。
- 11. 半導体基板上に窒化ケイ素膜を形成した後、窒化ケイ素膜の一部を選択的に除去して半導体基板を露出させ、次いで該窒化ケイ素膜をマスクとして半導体基板をエッチングしてトレンチを形成し、該窒化ケイ素膜及び該半導体基板上に酸化ケイ素膜を堆積してトレンチを酸化ケイ素膜で埋めつくし、酸化ケイ素膜を、窒化ケイ素膜をストッパーとして平坦化ポリシングすることによって該酸化ケイ素をトレンチ内に選択的に残す工程において、平坦化ポリシングを、請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の半導体装置研磨用研磨剤組成物で行

うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

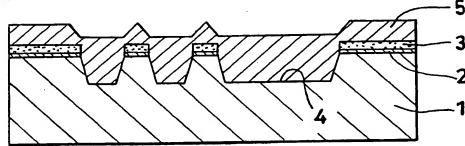
12. 請求の範囲11項に記載の半導体装置の製造方法から製造された素子分離構造を有する半導体基板。

1 / 1

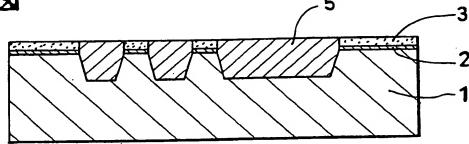
第1四



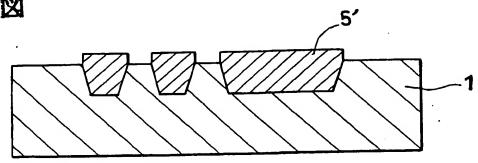
第2図



第3図



第4図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L21/304								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED								
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L21/304								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001								
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sea	rch terms used)					
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.					
x Y	WO, 98/29515, A1 (Cabot Corpora 09 July, 1998 (09.07.98), page 1, line 1 to page 19, line page 1, line 1 to page 19, line	1-6,11-12 7-10						
	& JP, 2001-507739, A page 10, line 1 to page 27, line 8 & US, 5759917, A1 & EP, 963419, A & AU, 5532898, A							
Y	JP, 10-102040, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Par. No. [0010] (Family: none)							
Y	JP, 11-181403, A (Hitachi Chemi 06 July, 1999 (06.07.99), Par. No. [0005] & EP, 1043379, A1 Par. No. [0010] & WO, 99/31195, A1 & AU, 1683	7-8						
Further	Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.							
• Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to								
conside	considered to be of particular relevance understand the principle or theory underlying the invention earlier document but published on or after the international filing "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot							
date "L" docume	date considered novel or cannot be considered to involve an inventive document which may throw doubts on priority claim(s) or which is step when the document is taken alone							
special	special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such							
means "P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same patent family than the priority date claimed								
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report								
28 June, 2001 (28.06.01) 10 July, 2001 (10.07.01)								
Name and m	nailing address of the ISA/	Authorized officer	-					
Japa	nese Patent Office							

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03147

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	EP, 933166, A1 (Kabushiki Kaisha Toshiba), 04 August, 1999 (04.08.99), Par. Nos. [0115] to [0126] & JP, 10-309660, A Par. Nos. [0042] to [0052] & WO, 98/50200, A1	9-10
Y	EP, 773270, A2 (Tokuyama Corporation), 14 May, 1997 (14.05.97), page 8, line 54 to page 10 & JP, 9-193004, A Par. Nos. [0080] to [0087] & US, 5904159, A1	9-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際出願番号 PCT/JP01/03147

Α. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' H01L21/304 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl7 H01L21/304 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1922-1996年 日本国実用新案公報 1971-2001年 日本国公開実用新案公報 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 WO 98/29515 A1 (CABOT CORPORATION) 9. 7月. 1998 (09. 07. 98) 1-6, 11-12 第1頁第1行-第19頁第5行 X 7-10 Y 第1頁第1行-第19頁第5行 JP 2001-507739 A, 第10頁第1行-第27頁第8行 & US 5759917 A1 & EP 963419 A & AU 5532898 A X C欄の続きにも文献が列挙されている。 ┃ ┃ パテントファミリーに関する別紙を参照。 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「丁」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 10.07.01 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 28.06.01 2919 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 3 P 日本国特許庁(ISA/JP) 金澤 俊郎 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3362 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

C(続き).	関連すると認められる文献	Baye L
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-102040 A (日立化成工業株式会社) 21.4月.1998 (21.04.98) 段落【0010】 (ファミリーなし)	7-8
Y	JP 11-181403 A (日立化成工業株式会社) 6.7月.1999 (06.07.99) 段落番号【0005】 & EP 1043379 A1, 段落【0010】 & WO 99/31195 A1 & AU 1683899 A	7-8
Y	EP 933166 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 4.8月.1999 (04.08.99) 段落【0115】—【0126】 & JP 10-309660 A, 段落【0042】—【0052】 & WO 98/50200 A1	9-10
Y	EP 773270 A2 (TOKUYAMA CORPORATION) 14.5月.1997 (14.05.97) 第8頁第54行-第10頁 & JP 9-193004 A, 段落番号【0080】-【0087】 & US 5904159 A1	9-10
ja		